

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-142799  
 (43)Date of publication of application : 29.05.1998

---

(51)Int.Cl. G03F 7/039  
 G03F 7/022  
 G03F 7/095  
 G03F 7/26  
 G03F 7/40  
 H01L 21/027

---

(21)Application number : 09-236047 (71)Applicant : TOSHIBA CORP  
 (22)Date of filing : 01.09.1997 (72)Inventor : OKINO TAKASHI  
 ASAKAWA KOUJI  
 SHINODA NAOMI  
 GOKOCHI TORU  
 NAKASE MAKOTO

---

(30)Priority  
 Priority number : 08243786 Priority date : 13.09.1996 Priority country : JP

---

**(54) PHOTORESISTIVE MATERIAL, PATTERN FORMING METHOD AND PRODUCTION OF ELECTRONIC PART**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a photosensitive material excellent in environmental stability, having high transparency to light of short wavelength and capable of forming a fine pattern having high adhesion to a substrate and satisfactory resolution by alkali development by incorporating an alkali-soluble resin having at least one of an alicyclic skeleton and a condensed polycyclic skeleton and a diazo compd.

**SOLUTION:** This photosensitive material contains an alkali-soluble resin having at least one of an alicyclic skeleton and a condensed polycyclic skeleton and a diazo compd. A copolymer of acrylic acid with methacrylic acid, etc., may be used as the alkalisoluble resin. The diazo compd. may be represented by the formula (where each of R1 and R2 is H, 1-20C optionally subst. alkyl, optionally subst. aryl, etc.).



(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-142799

(43)公開日 平成10年(1998)5月29日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	G 03 F	7/039	5 0 1	7/022	7/095	5 0 1	7/26	5 1 1	7/40	5 2 1
G 03 F	7/039	5 0 1										
	7/022											
	7/095	5 0 1										
	7/26	5 1 1										
	7/40	5 2 1										

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9-236047	(71)出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日	平成9年(1997)9月1日	(72)発明者	沖野 剛史 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(31)優先権主張番号	特願平8-243786	(72)発明者	浅川 鋼児 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(32)優先日	平8(1996)9月13日	(72)発明者	信田 直美 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 鈴江 武彦 (外6名)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性材料、パターン形成方法、および電子部品の製造方法

### (57)【要約】

【課題】 環境安定性に優れ、短波長光に対して高い透明性を有するとともに、アルカリ現象により基板との密着性が高く、解像性の良好な微細パターンを形成し得る感光性材料を提供する。

【解決手段】 脂環式骨格および縮合多環式骨格の少なくとも一方を有するアルカリ可溶性樹脂部分と、ジアゾ化合物部分とを含む感光性材料である。ジアゾ化合物部分は、アルカリ可溶性樹脂の側鎖に含まれていてもよく、樹脂部分とは別の成分として含有されていてよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂環式骨格および縮合多環式骨格の少なくとも一方を有するアルカリ可溶性樹脂部分と、ジアゾ化合物部分とを含む感光性材料。

【請求項2】 前記アルカリ可溶性樹脂部分は、脂環式骨格および縮合多環式骨格の少なくとも一方を有するビニルまたはアクリル化合物を他の単量体と共に重合させてなる樹脂であり、前記ジアゾ化合物部分は、このアルカリ可溶性樹脂とは、別の成分として含まれている請求項1に記載の感光性材料。

【請求項3】 前記アルカリ可溶性樹脂部分は、脂環式骨格および縮合多環式骨格の少なくとも一方を有するビニルまたはアクリル化合物と、ジアゾ化合物を側鎖に有するビニルまたはアクリル単量体と共に重合させてなる樹脂であり、前記ジアゾ化合物部分はアルカリ可溶性樹脂部分と同一成分に含有されている請求項1に記載の感光性材料。

【請求項4】 前記ジアゾ化合物の配合量は、前記アルカリ可溶性樹脂に対して20～60wt%である請求項2に記載の感光性材料。

【請求項5】 前記ジアゾ化合物がナフトキノンジアド化合物である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の感光性材料。

【請求項6】 前記アルカリ可溶性樹脂は脂環式骨格を含み、この脂環式骨格は置換または非置換のメンチル基を有する化合物である請求項1ないし5のいずれか1項に記載の感光性材料。

【請求項7】 前記アルカリ可溶性樹脂は縮合多環式骨格を含み、この縮合多環式骨格は置換または非置換のナフチル基を有する化合物である請求項1ないし5のいずれか1項に記載の感光性材料。

【請求項8】 脂環式骨格および縮合多環式骨格の少なくとも一方を有するアルカリ可溶性樹脂部分と、ジアゾ化合物部分とを含有する感光性材料を含む膜を基板上に形成する工程と、

前記感光性材料膜の所定の領域に化学放射線を照射して露光を施す工程と、

前記露光後の感光性材料膜の露光部または未露光部をアルカリ水溶液で溶解除去して現像する工程とを具備するパターン形成方法。

【請求項9】 前記感光性材料膜は、2層以上の感光性材料膜を積層してなる積層膜の最上層の感光性材料膜として形成され、

前記感光性材料膜を基板上に塗布する工程に先だって基板上に下地となる下層感光性材料膜を形成する工程を具備し、

前記現像する工程の後に得られた感光性材料膜パターンを前記下層感光性材料膜に転写する工程を具備する請求項8に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項10】 基板上に下層感光性材料膜を形成する

工程と、

前記下層感光性材料膜の上に置換もしくは非置換の多環縮合芳香環を含む上層感光性材料膜を形成する工程と、前記上層感光性材料膜の所定の領域に第1の化学放射線を照射して露光を施す工程と、

前記露光後の上層感光性材料膜の露光部または未露光部をアルカリ水溶液で溶解除去して現像する工程と、

前記現像する工程の後に得られた上層感光性材料膜パターンをマスクとして前記第1の化学放射線よりも長波長の第2の化学放射線を一括照射し、現像処理を施して露光部を選択的に溶解・除去することにより、前記上層感光性材料膜パターンを前記下層感光性材料膜に転写する工程とを具備するレジストパターン形成方法。

【請求項11】 前記第1の化学放射線はArFエキシマレーザー光であり、前記第2の化学放射線は波長200～260nmの光である請求項10に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項12】 前記下層感光性材料膜は、フェノール系樹脂を含む請求項10に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項13】 前記上層感光性材料膜は、置換もしくは非置換の多環縮合芳香環を含むビニル系共重合体を含有する請求項10に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項14】 基板上に下層感光性材料膜を形成する工程と、前記下層感光性材料膜の上に置換もしくは非置換のベンゼン環または多環縮合芳香環を含む上層感光性材料膜を形成する工程と、

前記上層感光性材料膜の所定の領域に電子線を照射して露光を施す工程と、

前記露光後の上層感光性材料膜の露光部または未露光部をアルカリ水溶液で溶解除去して現像する工程と、

前記現像する工程の後に得られた上層感光性材料膜パターンをマスクとして波長190～260nmの光を一括照射し、現像処理を施して露光部を選択的に溶解・除去することにより、前記上層感光性材料膜パターンを前記下層感光性材料膜に転写する工程とを具備するレジストパターン形成方法。

【請求項15】 前記下層感光性材料膜は、脂環式骨格を有するアクリル系樹脂を含む請求項14に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項16】 脂環式骨格および縮合多環式骨格の少なくとも一方を有するアルカリ可溶性樹脂部分と、ジアゾ化合物部分とを含有する感光性材料を含む膜を基板上に形成する工程と、

前記感光性材料膜の所定の領域に化学放射線を照射して露光を施す工程と、

前記露光後の感光性材料膜の露光部または未露光部をアルカリ現像液で溶解除去して現像し、パターン化された感光性材料膜を形成する工程と、

得られた感光性材料膜パターンをエッチングマスクとし

て用いて、基板上にパターンを転写する工程とを具備する電子部品の製造方法。

【請求項17】前記感光性材料膜は、2層以上の感光性材料膜を積層してなる積層膜の最上層の感光性材料膜として形成され、前記感光性材料膜を基板上に塗布する工程に先だって、基板上に下地となる下層感光性材料膜を形成する工程を具備し、前記最上層感光性材料膜をアルカリ水溶液で現像する工程の後に、得られた感光性材料膜パターンを下層感光性材料膜に転写する工程を具備する請求項16に記載の電子部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子、TFT(薄膜トランジスタ)、光ディスクなどの製造工程における微細加工に用いられる感光性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】以前よりLSIを始めとする電子部品の製造プロセスでは、フォトリソグラフィーを利用した微細加工技術が採用されている。すなわち、まずレジスト液を基板などの上に塗布してレジスト膜を成膜し、次いで得られたレジスト膜に対してパターン光の露光を行なった後、アルカリ現像等の処理を施してレジストパターンを形成する。続いて、このレジストパターンを耐エッチングマスクとして露出した基板などの表面をドライエッチングすることで、微細な幅の線や開孔部を形設し、最後にレジストをアッシング除去するというものである。

【0003】したがって、ここで用いられるレジストには、一般に高いドライエッティング耐性が求められる。こういった観点から、これまで芳香族化合物を含有するレジストが広く用いられてきており、具体的にはアルカリ可溶性であるノボラック樹脂などをベース樹脂としたものが数多く開発されている。

【0004】一方LSIなどの高密度集積化に伴い、上述したような微細加工技術は近年サブハーフミクロンオーダーにまで及んでおり、今後こうした微細化はさらに顕著になることが予想されている。このため、フォトリソグラフィーにおける光源の短波長化が進行しており、現在波長193nmのArFエキシマレーザ光や波長218nmのYAGレーザの5倍高調波光による微細なレジストパターンの形成が試みられている。

【0005】然るに、これまで一般的であったノボラック樹脂をベース樹脂としたレジストでは、上述した通りの短波長光に対してノボラック樹脂のベンゼン核での光吸収が大きい傾向がある。したがって、レジストパターンを形成しようとすると、露光時にレジスト膜の基板側にまで光を充分に到達させることが難しく、結果的にパターン形状の良好なパターンを高感度、高精度で形成す

ることは困難であった。

【0006】ところで、PCM(ポータブルコンフォータブルマスク)法と呼ばれるパターン形成方法が1979年、Proc. SPIE. 174, 114においてB. J. Linによって示されている。これは、上層のレジストパターンを形成し、それをマスクとして下層を一括露光するパターン形成方法である。このPCM法で行なわれたものとして、A. W. McCulloughらによって1986年、Proc. SPIE. 631, 316に次のように報告されている。これにおいては、PMGI(ポリジメチルグルタルイミド)を下層材料として用い、上層のノボラックーナフトキノンジアジドで形成したパターンをマスクとして一括露光してパターンを形成したものである。

【0007】上述したようなPCM法は、下層をも露光・現像という工程でパターンを転写・形成するので、エッチングによるパターンの転写・形成にみられるスカムと呼ばれるごみ等が発生しないという利点を有している。その後も、多様なPCM法が提案されてきている。

20 しかしながら、従来のPCM法では、下層感光性材料が通常のフェノール樹脂と比較してドライエッティング耐性が低い場合が多く、実用的でなかった。前述のA. W. McCulloughらの例では、上層感光性材料として、ノボラックーナフトキノンジアジドという水銀ランプによるリソグラフィーで用いられる材料を用い、下層感光性材料としては、PMGIという水銀ランプよりも波長の短いKrFエキシマレーザ光によるリソグラフィーで用いられる材料が採用されている。このため、上層のパターンを形成するための露光光の波長が長く、光学的に細かいパターンを形成する優位性は存在していなかった。さらに、実際に感光性層を積層化するうえで、層間のミキシング等の問題により、微細パターンを形成しにくいという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、ノボラック樹脂をベース樹脂としたレジストはドライエッティング耐性が高くかつアルカリ現像が可能であるものの、短波長光に対する透明性が不十分であるため、ArFエキシマレーザ光やYAGレーザの5倍高調波光を用いた40 フォトリソグラフィーにも適したレジストの開発が強く望まれている。このような点を考慮して、最近は芳香族化合物にかわり脂環式化合物を含有するレジストが注目されており、例えば特開平4-39665号には、ドライエッティング耐性、短波長光に対する透明性とも良好なレジストとして、アグマンタン骨格を有する重合体をベース樹脂としたものが提案されている。またここでは、アグマンタン骨格を有する化合物をカルボン酸基を有するアクリル系化合物と共に重合させることで重合体にアルカリ溶解性を付与し、アルカリ現像でレジストパターンを形成した例も示されている。

【0009】しかしながら、脂環式化合物を含有するレジストについてこうしてアルカリ現像でレジストパターンを形成する場合、アダマンタン骨格のような脂環式構造とカルボン酸基との間でアルカリ溶解性が大きく相違するため、様々な問題が発生する。例えば、現像時にレジスト膜の所定の領域の溶解・除去が不均一なものとなり解像性の低下を招く一方、レジスト膜が残存するはずの領域でも部分的な溶解が生じてクラックや表面あれの原因となる。また、レジスト膜と基板との界面にアルカリ溶液が浸透して、レジストパターンが剥離してしまうこともあり、十分な密着性が得られない。さらに、重合体において脂環式構造を有する部分とカルボン酸部分との相分離が進みやすく、均一なレジスト液が調製され難いえその塗布性も充分ではない。

【0010】なお、高感度なレジストとして、酸の触媒作用を利用した化学增幅型レジストが開発されているが、この化学增幅型レジストは、露光後、P E Bまでの時間による影響を受けやすい。特に、大気中に含まれるアミンの影響により得られるレジストパターンの形状が劣化し、場合によっては基板からの剥がれなどが生じることがある。

【0011】また、上述したように従来のPCM法においては、上層感光性材料が、下層感光性材料より波長の長いリソグラフィーで用いられる材料が採用されており、光学的に細かいパターンを形成する優位性は何等存在していなかった。

【0012】そこで本発明は、環境安定性に優れ、短波長光に対して高い透明性を有するとともに、アルカリ現像により基板との密着性が高く、解像性の良好な微細パターンを形成し得る感光性材料を提供することを目的とする。

【0013】また本発明は、193 nmという短い波長の光もしくは電子線で行なうことができ、さらに下層の露光においてマスクとなり得る高い吸収波長帯を有し、かつ下層膜との間にミキシング等を形成しにくいという3つの特徴をあわせもった特定の材料を上層材料として用いたPCM法による実用的なパターン形成方法を提供すること目的とする。またさらに本発明は、得られたパターンを用いて精度よく微細加工を行なう電子部品の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、脂環式骨格および縮合多環式骨格の少なくとも一方を有するアルカリ可溶性樹脂部分と、ジアゾ化合物部分とを含む感光性材料を提供する。

【0015】また本発明は、脂環式骨格および縮合多環式骨格の少なくとも一方を有するアルカリ可溶性樹脂部分と、ジアゾ化合物部分とを含む感光性材料を含む膜を基板上に形成する工程と、前記感光性材料膜の所定の領域に化学放射線を照射して露光を施す工程と、前記

露光後の感光性材料膜の露光部または未露光部をアルカリ水溶液で溶解除去して現像する工程とを具備するパターン形成方法を提供する。

【0016】さらに本発明は、基板上に下層感光性材料膜を形成する工程と、前記下層感光性材料膜の上に置換もしくは非置換の多環縮合芳香環を含む上層感光性材料膜を形成する工程と、前記上層感光性材料膜の所定の領域に第1の化学放射線を照射して露光を施す工程と、前記露光後の上層感光性材料膜の露光部または未露光部をアルカリ水溶液で溶解除去して現像する工程と、前記現像する工程の後に得られた上層感光性材料膜パターンをマスクとして前記第1の化学放射線よりも長波長の第2の化学放射線を一括照射し、現像処理を施して露光部を選択的に溶解・除去することにより、前記上層感光性材料膜パターンを前記下層感光性材料膜に転写する工程とを具備するレジストパターン形成方法を提供する。

【0017】またさらに本発明は、基板上に下層感光性材料膜を形成する工程と、前記下層感光性材料膜の上に置換もしくは非置換のベンゼン環または多環縮合芳香環を含む上層感光性材料膜を形成する工程と、前記上層感光性材料膜の所定の領域に電子線を照射して露光を施す工程と、前記露光後の上層感光性材料膜の露光部または未露光部をアルカリ水溶液で溶解除去して現像する工程と、前記現像する工程の後に得られた上層感光性材料膜パターンをマスクとして波長190～260 nmの光を一括照射し、現像処理を施して露光部を選択的に溶解・除去することにより、前記上層感光性材料膜パターンを前記下層感光性材料膜に転写する工程とを具備するレジストパターン形成方法を提供する。

【0018】また本発明は、脂環式骨格および縮合多環式骨格の少なくとも一方を有するアルカリ可溶性樹脂部分と、ジアゾ化合物部分とを含む感光性材料を含む膜を基板上に形成する工程と、前記感光性材料膜の所定の領域に光を照射して露光を施す工程と、前記露光後の感光性材料膜の露光部をアルカリ現像液で溶解除去して現像し、パターン化された感光性材料膜を形成する工程と、得られた感光性材料膜パターンをエッチングマスクとして用いて、基板上にパターンを転写する工程とを具備する電子部品の製造方法を提供する。

【0019】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、アルカリ可溶性樹脂としては、アクリル酸、およびメタクリル酸等の共重合体からなるアルカリ可溶性樹脂を使用することができる。より具体的には、メンチルメタクリレート、メチルメタクリレートおよびメタクリル酸からなる共重合体；ビニルナフタレン、メンチルアクリレート、メチルメタクリレート、およびメタクリル酸からなる共重合体などが挙げられる。

【0020】本発明では、アルカリ可溶性樹脂が脂環式構造もしくは縮合多環式構造を有しているので、193 nmにおける透明性が良いという利点に加えて、得られ

るレジストパターンに高いドライエッチング耐性を付与することができる。脂環式構造としては、一般式  $C_n H_{2n}$  (nは3以上の整数) で表わされる環状シクロ化合物や環状ビシクロ化合物、およびそれらの縮合環などが挙げられる。具体的には、シクロブタン環、シクロペプタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環やこれらに橋かけ炭化水素が導入されたもの、スピロヘプタン、スピロオクタンなどのスピロ環、ノルボニル環、アダマンチル環、ボルネン環、メンチル環、メンタン環などのテルペニ環、ツジヤン、サビネン、ツジョン、カラム、カレン、ピナン、ノルピナン、ボルナン、フェンカン、トリシクレン、コレステリック環などのステロイド骨格、胆汁酸、ジギタロイド類、ショウノウ環、イソショウノウ環、セスキテルペニ環、サントン環、ジテルペニ環、トリテルペニ環、ステロイドサボニン類などが例示される。なお、脂環式骨格としては、天然に存在し、しかも環境に優しいとの観点から、置換または非置換のメンチル基を有する化合物が特に好ましい。

【0021】一方、縮合多環式構造を有するものとしては、例えば、以下に示すものが挙げられる。例えば、インデン、インダン、ベンゾプルデン、1-インダノン、2-インダノン、1, 3-インダジオン、ニンヒドリン、ナフタレン、メチルナフタレン、エチルナフタレン、ジメチルナフタレン、カダレン、ビニルナフタレン、1, 2-ジヒドロナフタレン、1, 4-ジヒドロナフタレン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンテトラリン、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロナフタレン、シスデカリン、トランスデカリン、フルオロナフタレン、クロロナフタレン、プロモナフタレン、ヨードナフタレン、ジクロロナフタレン、(クロロメチル)ナフタレン、1-ナフトール、2-ナフトール、ナフタレンジオール、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフトール、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-2-ナフトール、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ナフトール、デカヒドロ-1-ナフトール、デカヒドロ-2-ナフトール、クロロナフトール、ニトロナフトール、アミノナフトール、メトキシナフタレン、エトキシナフタレン、ナフチルエーテル、酢酸ナフチル、ナフトアルデヒド、ナフタレンジカルバルデヒド、ヒドロキシナフトアルデヒド、ジナフチルケトン、1 (2H)-ナフタレン、 $\alpha$ -テトラロン、 $\beta$ -テトラロン、 $\alpha$ -デカロン、 $\beta$ -デカロン、1, 2-ナフトキノン、1, 4-ナフトキノン、2, 6-ナフトキノン、2-メチル-1, 4-ナフトキノン、5-ヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン、イソナフタザリン、ナフトエ酸、1-ナフトール-4-カルボン酸、ナフタル酸、ナフタル酸無水物、1-ナフチル酢酸、チオナフトール、N, N-ジメチルナフチルアミン、ナフトニトリル、ニトロナフタレン、ペンタレン、アズレン、ヘプタレン、フルオレン、

9-フェニルフルオレン、ニトロフルオレン、9-フルオレノール、フルオレノン、アントラセン、メチルアントラセン、ジメチルアントラセン、9, 10-ジヒドロアントラセン、アントロール、アントラノール、ヒドロアントラノール、ジヒドロキシアントラセン、アントラガノール、1 (4H)-アントラセノン、アントロン、アントラロビン、クリサロビン、オキサントロン、アントラセンカルボン酸、アントラミン、ニトロアントラセン、アントラセンキノン、アントラキノン、メチルアントラキノン、ヒドロキシアントラキノン、フェナントレン、フェナントロール、フェナントレンヒドロキノン、フェナントラキノン、ビフェニレン、s-インダゼン、a s-インダゼン、フェナレン、テトラゼン、クリゼン、5, 6-クリゾキノン、ピレン、1, 6-ピレンキノン、トリフェニレン、ベンゾ $[\alpha]$ アントラセン、ベンゾ $[\alpha]$ アントラゼン-7, 12-キノン、ベンゼントロン、アセアントリレン、アセフェナントリレン、アセフェナントレン、1, 7H-シクロペンタ $[\alpha]$ ーフェナントレン、フルオランテン、ブレイアデン、ペンタゼン、ベンタフェン、ピセン、ピリレン、ジベンゾ $[a, j]$ アントラセン、ベンゾ $[\alpha]$ ピレン、コロネン、ピラントレン、およびピラントロンなどが挙げられる。これらの縮合多環式骨格の吸収帯も、一般にベンゼン核の吸収帯からシフトし、短波長領域において高い吸収をもたない。このため、これらの骨格を該アルカリ可溶性アクリル系樹脂中に含むことによってドライエッチング耐性を有するレジストパターンを形成可能な感光性材料が得られる。

【0022】また、本発明の感光性材料は、ArFエキシマレーザー等の光学特性評価にも使用可能である。したがって、得られるレジストパターンをエッチングマスクとして用いない場合には、脂環式骨格やナフタレン骨格、アントラセン骨格をアルカリ可溶性樹脂中に含有させなくともよい。

【0023】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂が脂環式骨格を含む場合には、かかるポリマーは、例えば、酸性置換基が導入された脂環式構造と重合性二重結合とを分子中に有する重合性化合物を、ラジカル重合、カチオン重合およびアニオン重合等で重合させたり、チグランナック触媒下で重合させることで容易に得ることができる。一般に、脂環式構造および重合性二重結合を分子中に有する重合性化合物は、後者の触媒を用いることによって高分子量のポリマーとすることができます。しかしながら本発明では、低分子量のポリマーであっても、成膜さえできれば何等問題ないため、ラジカル重合などの簡便な手法を用いて重合し、低分子量化合物と高分子量化合物との混合した状態で用いてもよい。

【0024】またこのとき、ポリマーのアルカリ溶解性調整やレジスト膜と基板との密着性向上の観点から、アクリル酸や無水マレイン酸およびこれらのエステル置換

体、ビニルフェノール、ビニルナフトール、ヒドロキシエチルメタクリレート、 $\text{SO}_2$  などと共に重合させることのが好ましい。さらに、これらアルカリ可溶性化合物のアルカリ可溶性基について、アルカリ溶液に対する溶解抑制能を有する酸分解性基で保護してなる化合物を共重合させても構わない。しかしながら、レジストの短波長光に対する透明性を考慮すると、ベンゼン核など短波長域での光吸収の大きい分子骨格を有していない化合物と共に重合させることが好ましく、具体的には波長 193 nm の光に対するポリマーの吸光度が 1  $\mu\text{m}$  当たり 4 以下であることが好ましく、2 以下であることがより好ましい。ただし、中間層を有する基板において上層レジストとして本発明の感光性材料を用いる場合は、膜厚を薄くすることができるので、上述のような吸光度が 1  $\mu\text{m}$  当たり 8 程度まで大きくても構わない。

【0025】ただしここで、アクリル酸などアルカリ可溶性化合物の共重合比は、共重合体中 1～50%、さらには 10～50% の範囲内であることが好ましい。何となれば、1% 未満だとポリマーのアルカリ溶解性が不充分となるおそれがあり、逆に 50% を越えると不均一な溶解を生じ、レジストパターンを形成しにくい傾向があるためである。

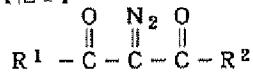
【0026】なお、上述したようなポリマーの平均分子量は、500～500,000、より好ましくは 5,000～15,000 の範囲に設定されることが好ましい。何となれば、ポリマーの平均分子量が 500 未満だと、機械的強度の十分なレジスト膜を成膜するうえで不利となり、逆に 500,000 を越えると、解像性の良好なレジストパターンを形成することが困難となるからである。これらの化合物は、通常、種々の分子量を有する成分を含む混合物であるが、本発明では、比較的低い分子量の化合物でも効力を發揮する。例えば、500～1,000 の分子量に多く局在した場合も、不均一な溶解を抑制することができる。さらにこの場合、樹脂中には多くの単量体が残存していても、アルカリ現像液に対する溶解特性や得られるレジストパターンのドライエッティング耐性を劣化させることは少ない。

【0027】一方、本発明の感光性材料の他の成分であるジアゾ化合物としては、例えば、下記一般式 (1) で表わされるジアゾ化合物、p-ベンゾキノンスルホン酸の  $\beta$ -ナフチルアミドのような p-キノンジアジド類、英國特許第 723382 号明細書に記載された p-イミノキノンジアジド類、英國特許第 1110017 号明細書に記載されたジアゾニウム塩とホルムアルデヒドとの有機溶媒可溶の縮合生成物類、p-ジアゾジフェニルアミン塩および 4,4-ビスマトキシメチルジフェニルエーテルとホルムアルデヒドとの共縮合生成物のような芳香族ジアゾニウム塩類、および他の芳香族生成物類とホルムアルデヒドとの共重合生成物類、ならびに英國特許第 745886 号明細書に記載されたアジド化合物類の

ような芳香族アジド類等を挙げることができる。

【0028】

【化1】



(1)

【0029】上記一般式 (1) 中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子、炭素数 1～20 の置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、S i を含む炭素数 1～20 の置換もしくは非置換のアルキル基、S i を含む置換もしくは非置換のアリール基のうち任意に選択される基である。

【0030】上述したジアゾ化合物のなかで、ポジ型感光剤としては、特に o-ナフトキノンジアジドスルホン酸もしくは o-ナフトキノンジアジドカルボン酸の芳香族エステルまたはアミドのような o-キノンジアジド類が、環境性および耐熱性の観点から好ましく用いられる。なかでも、ポリヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類はより好ましく、具体的には、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類や 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類等が最も好ましい。

【0031】前述の感光剤として好適な 2 種類のうち後者のもの (2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類) は、レジストの耐熱性を向上できるために好ましい。また、これらの感光剤において、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸による 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンのエステル化率は、この化合物中の水酸基総数の 40～100% とすることが望ましい。これは、エステル化率が 40% 未満であると、解像性が低下するおそれがあるからである。

【0032】例えば、ナフトキノンジアジドの導入数は、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの 1 つの分子当たり、平均 1.6～4 個を示しており、一般に 1, 2, 3, 4 の導入数を有するテトラヒドロキシベンゾフェノンの混合物である。

【0033】本発明の感光性材料において、上述したようなジアゾ化合物の配合量は、アルカリ可溶性樹脂に対して 20～60 wt% であることが好ましく、30～50 wt% であることがより好ましい。これは、20 wt% 未満の場合には、ジアゾ化合物を配合した効果を十分に得られず、一方 60 wt% を越えると、アルカリ可溶性樹脂の特性である ArF エキシマレーザー光に対する透明性が損なわれるおそれがあるからである。

【0034】なお、ジアゾ化合物は、アルカリ可溶性樹脂の側鎖に導入されていてもよく、この場合、アルカリ

可溶性樹脂は前述したような理由から、脂環式骨格を有していることが好ましい。このようにジアゾ化合物がアルカリ可溶性樹脂中に含まれる場合も、その割合は20～60wt%であることが好ましく、30～50wt%であることがより好ましい。

【0035】本発明の感光性材料は、アルカリ可溶性樹脂とジアゾ化合物、あるいはジアゲ化合物を側鎖に有するアルカリ可溶性樹脂を所定の溶媒に溶解することによって調製することができる。

【0036】ここで用いられる溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどのエステル系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコール系溶媒；ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックトリアミドジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒などが挙げられる。さらに、溶解性向上のためこれらにジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアルデヒド、N-メチルピロリジン等を添加した混合溶媒を用いることができる。また、メチルプロピオン酸メチル等のプロピオン酸誘導体、乳酸エチル等の乳酸エステル類やPGMEA（プロピレングリコールモノエチルアセテート）等も、低毒性であり好ましく用いられ得る。なお本発明において、このような溶媒は単独でまたは2種以上を混合して用いることができ、さらにイソプロピルアルコール、エチルアルコール、メチルアルコール、ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの脂肪族アルコールやトルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒が含有されていても構わない。

【0037】上述のようにして調製された本発明の感光性材料を用いたパターンの形成プロセスについて説明する。まず、上述したような有機溶媒に溶解された感光性材料の溶液を、回転塗布法やディッピング法などで所定に基板上に塗布した後、150℃以下好ましくは70～120℃で乾燥してレジスト膜を形成する。

【0038】なおここでの基板としては、例えばシリコンウェハ、表面に各種の絶縁膜や電極、配線などが形成されたシリコンウェハ、ブランクマスク、GaAs、AlGaAsなどのIII-V族化合物半導体ウェハ、クロムまたは酸化クロム蒸着マスク、アルミ蒸着基板、IBPSGコート基板、PSGコート基板、SOGコート基板、カーボン膜スパッタ基板などを使用することができる。

【0039】さらに、これらの基板上にポリシランやポリシリコン等からなる中間層を0.5～5μm程度の膜

厚で形成した後、本発明の感光性材料を塗布して上層レジストとして用いることもできる。

【0040】なお、溶媒の蒸発後、基板上に形成されるレジスト膜の膜厚は、用途によって異なるが、通常0.05～1.5μmの範囲内にあることが好ましい。この範囲を逸脱すると、感度が著しく低下したり、解像度が低下するおそれがある。

【0041】次いで、基板上に形成されたレジスト膜に対し、所望のパターンに従って、所定のマスクパターンを介して化学線を照射するか、またはレジスト膜表面に化学線を直接走査させてレジスト膜を露光する。上述した通り、本発明の感光性材料は、短波長光をはじめ広範囲の波長域に対して優れた透明性を有しているので、ここでの化学線としては紫外線、X線、低圧水銀ランプ光のi線、h線、g線、キセノンランプ光、KrFやArF、F<sub>2</sub>等のエキシマレーザー光等のdeepUV光やシンクロトロンオービタルラジエーション（SOR）、電子線（EB）、 $\gamma$ 線、イオンビームなどを使用することが可能であるが、本発明の感光性材料は、ArFのエキシマレーザー光等の短波長光に対して特に効果を発揮する。なお、露光後のレジスト膜に対しては、100℃程度のペークを行なっても構わない。

【0042】次いで、浸漬法、スプレー法などでレジスト膜を現像し、露光部または未露光部のレジスト膜をアルカリ溶液に選択的に溶解・除去して、所望のパターンを形成する。このときアルカリ溶液の具体例としては、テトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液、コリン水溶液などの有機アルカリ水溶液や、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの無機アルカリ水溶液、これらにアルコールや界面活性剤などを添加した溶液が挙げられる。なおここでのアルカリ溶液の濃度は、露光部と未露光部とで溶解速度の差を十分なものとする観点から、1.5wt%以下であることが好ましい。

【0043】現像後の基板およびレジストパターンに対しては、水等を用いてリソス処理を施してもよい。本発明の感光性材料は、アルカリ可溶性樹脂とジアゾ化合物とを含有しており、ArFエキシマレーザー光に対する透明性が良好である。このため、高感度、高精度でレジストパターンを形成することが可能である。

【0044】したがって、このように透明性に優れる本発明の感光性材料を用いて形成されたレジストパターンは極めて解像性が良好であり、しかも、得られるレジストパターンと基板との密着性も高く、基板からの剥がれ等は全く発生しない。このため、例えば本発明の感光性材料を用いて形成されたレジストパターンをエッティングマスクとしたドライエッティングにより、露出した基板などのクオーター・ミクロン以下の超微細なパターンを忠実に転写することができる。

【0045】なお、脂環式骨格もしくは縮合多環式骨格を含むアルカリ可溶性樹脂を本発明の感光性材料の成分

として配合した場合には、得られたレジストパターンにおいて、一方の炭素-炭素結合が切れても他方の結合が残る。このため、かかるレジストパターンは、高いドライエッチング耐性を有している。

【0046】本発明の感光性材料を用いたパターン形成プロセスにおいては、上述したような工程以外の他の工程が付加されても何等差支えなく、例えばレジスト膜の下地としての平坦化層形成工程、レジスト膜と下地との密着性向上のための前処理工程、レジスト膜の現像後に水などで除去する rinsing 工程、ドライエッチング前の紫外線の再照射工程を適宜施すことが可能である。

【0047】本発明のパターン形成方法は、多層レジストプロセスにも好ましく応用することができる。このプロセスについて、以下に説明する。本発明のパターン形成方法を多層プロセスに応用する場合には、例えば、第1の化学放射線としての ArF エキシマレーザー光によって露光される上層と、第2の化学放射線としての 200 ~ 260 nm の波長範囲の光によって露光される下層とを形成することができる。あるいは、低加速電子線によって露光される上層と、190 ~ 260 nm の波長範囲の光によって露光される下層とを形成してもよい。

【0048】前者において該上層に用いる感光性材料としては、193 nm で高い透明性をもち、220 nm 付近に高い吸収をもつナフチル基などを含む縮合多環式骨格を含有した感光性材料が好ましい。この場合、下層に

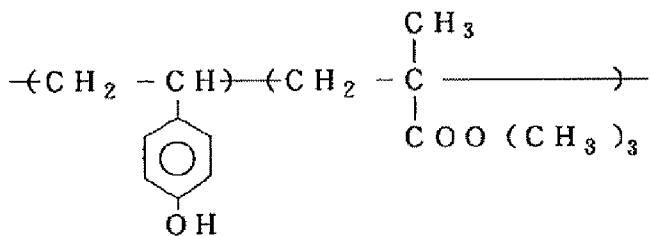
は 200 ~ 260 nm の波長範囲により透明性をもち、高いドライエッチング耐性を有する化学式 (P-1) ~ (P-4) で表わされるようなフェノール系樹脂などのレジストを用いることが好ましい。

【0049】一方、後者において上層に用いる感光性材料としては、低加速電子線で感度よく露光・現像することができる 190 ~ 260 nm の波長範囲に吸収をもつ置換もしくは非置換の多環縮合芳香環またはベンゼン環を有するものが好ましく、下層に用いる感光性材料としては、波長 190 ~ 260 nm の光によって露光され、高いドライエッチング耐性をもつ材料が好ましい。上層が 220 nm 付近に吸収をもつ多環縮合芳香環を有する場合には、下層としては、下記化学式 (P-1) ~ (P-4) で表わされるようなフェノール系樹脂とするとよく、一方、上層が 193 nm 付近に吸収をもつベンゼン環を有する場合には、下層を脂環式骨格を有するアクリル系樹脂とすることが好ましい。

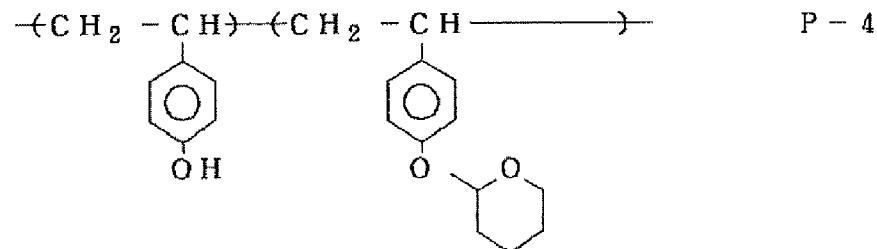
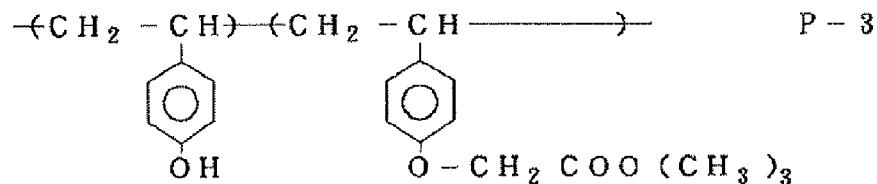
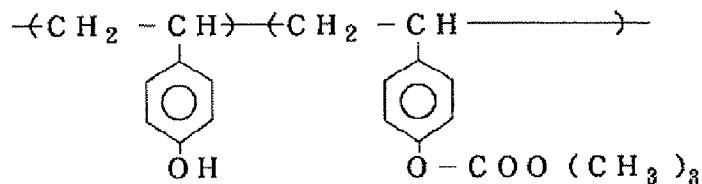
【0050】ここで、多環縮合芳香環としては、縮合多環式骨格のうち、置換もしくは非置換のナフタレン、アントラセン等が挙げられる。また、ベンゼン環を有するものとしては、フェノール樹脂、ノボラック樹脂などが挙げられる。

【0051】

【化2】



P-1



【0052】ここで一般に、下層に十分なドライエッチング耐性があれば上層には必要なく、上層としては下層の露光時にマスクとなり得る吸光度を有していればよい。上層の膜厚もこの条件を満たすものであればよい。よって、膜厚は薄くすることができ、高い感度を敢えて要求しないので、化学增幅型レジストに加えて非化学增幅型レジストも好ましく用いられる。

【0053】ところで、上層と下層との感光性材料層を形成する場合、しばしば層間で溶媒同士が混ざり合ってしまうミキシングが問題になる。層を形成する際に、上層と下層との感光性材料間にバリアコートと呼ばれる、上層および下層のいずれの層ともミキシングを起こさない層を形成することも解決方法の1つである。しかしながら、工程の短縮、材料の削減といった観点からすると、そのようなバリアコート層を含まない方が好ましい。

【0054】本発明のパターン形成方法においては、上述したようなミキシングを生じにくい材料を使用しているためにその影響は極めて少ない。さらに一般にミキシ

ングを防ぐためには、溶解しにくい材料が下層に用いられる。例えば、上層をArFエキシマレーザーで露光する場合、ポリヒドロキシスチレンベースのKrFエキシマレーザー用下層レジストに対しては、キシレン溶媒のArFエキシマレーザー用レジストを用いることができる。なお、キシレン溶媒の化学增幅型ArFエキシマレーザー用レジストを用いる場合、酸発生剤としては、ナフタリジルトリフレートなどの非イオン系光酸発生剤が好ましく用いられる。また、導入率の高いキノンジアジド化合物が、感光剤としても光酸発生剤としても好適に用いられる。

【0055】さらに、上層ArFエキシマレーザー用レジストに特願平8-221230に記したような、ノボラックやナフトールノボラック等の光吸収性化合物を、193nmにおける透明性が著しく低下しない程度に含有させてもよい。これによって、210~260nmの波長範囲で高い吸光度をもたせることができる。このノボラックやナフトールノボラックは溶解抑制剤としても作用する。

【0056】一方、上層を電子線で露光する場合には、10 keV以下の低加速の電子線が、パターン形成におけるレジスト感度の観点から好ましい。本発明で用いる電子線レジスト材料としては、ノボラックやポリスチレン樹脂からなる、193 nmにおいて高い吸光度を有するものが好ましく用いられる。

### 【0057】

【発明の実施の形態】以下、合成例および実施例により本発明をより詳細に説明する。

#### (合成例1)

＜側鎖に脂環式構造を有するアルカリ可溶性アクリル系樹脂の合成＞メンチルメタクリレート、メチルメタクリレート、メタクリル酸をそれぞれ33 mol %、29 mol %、38 mol %、計6.0 gをテトラヒドロフラン(THF) 20 gに混合した。続いて、得られた溶液にアゾイソブチルニトリル(AIBN)を0.73 g添加し、攪拌しながら60°Cで35時間加熱することによって反応させた後、反応液をn-ヘキサンに滴下した。その後、沈殿物を濾過、乾燥することで、重量平均分子量(スチレン換算)約10,000の共重合体を得た。

#### (合成例2)

＜側鎖に脂環式構造及びジアゾ化合物を有するアルカリ可溶性アクリル系樹脂の合成＞等モルのヒドロキシエチルメタクリレートと、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライドとをジオキサンに溶解して10 wt %のジオキサン溶液を得た。続いて、この溶液を20°Cに保ちながら、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライドの1.2当量に相当する量のトリエチルアミンを、このジオキサン溶液にゆっくりと滴下して析出した塩を濾別し、多量の0.2%シュウ酸溶液に投入した。析出物を濾過し、次いでこれをイオン交換水で洗浄した後、真空乾燥してヒドロキエチルメタクリレートナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを得た。

【0058】次に、メンチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、メタクリル酸を、それぞれ33 mol %、29 mol %、38 mol %、計6.0 gをテトラヒドロフラン(THF) 20 gに混合した。続いて、得られた溶液にアゾイソブチルニトリル(AIBN)を0.73 g添加し、攪拌しながら60°Cで35時間加熱することによって反応させた後、反応液をn-ヘキサンに滴下した。その後、沈殿物を濾過、乾燥することで、重量平均分子量(スチレン換算)約10,000の共重合体を得た。

#### (合成例3)

＜側鎖に縮合多環式構造を有するアルカリ可溶性アクリル系樹脂の合成＞ビニルナフタレン、メチルメタクリレート、メタクリル酸をそれぞれ30 mol %、30 mol %、40 mol %、計6.0 gをテトラヒドロフラン

(THF) 20 gに混合した。続いて、得られた溶液にアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を0.60 g添加し、攪拌しながら60°Cで35時間加熱することによって反応させた。その後、反応液をn-ヘキサンに滴下し、沈殿物を濾過、乾燥することで、重量平均分子量(スチレン換算)約7,000の共重合体を得た。

#### (合成例4)

＜側鎖に脂環式構造および縮合多環式構造を有するアルカリ可溶性アクリル系樹脂の合成＞ビニルナフタレン、メンチルメタクリレート、メチルメタクリレート、メタクリル酸を、それぞれ15 mol %、20 mol %、30 mol %、35 mol %、計6.0 gをテトラヒドロフラン(THF) 20 gに混合した。続いて、得られた溶液にアゾイソブチルニトリル(AIBN)を0.60 g添加し、攪拌しながら60°Cで35時間加熱することによって反応させた。その後、反応液をn-ヘキサンに滴下し、沈殿物を濾過、乾燥することで、重量平均分子量(スチレン換算)約7,000の共重合体を得た。

#### (合成例5)

＜側鎖に脂環式構造および縮合多環式構造を有する化学增幅型アクリル系樹脂の合成＞ビニルナフタレン、メンチルアクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレート、メタクリル酸をそれぞれ26.2 mol %、19.4 mol %、21.6 mol %、32.7 mol %、計9.48 gをテトラヒドロフラン(THF) 20 gに混合した。続いて、得られた溶液にアゾイソブチルニトリル(AIBN)を1.6 g添加し、攪拌しながら60°Cで40時間加熱することによって反応させた。その後、反応液をn-ヘキサンに滴下し、沈殿物を濾過、乾燥することで重量平均分子量(スチレン換算)約6,000の共重合体を得た。

#### (合成例6)

＜溶解抑制剤：1-アダマンチルカルボニル-2,2'-ジtert-ブトキシカルボニルエタンの合成＞マロン酸ジtert-ブチル0.02 mol 1をTHFに溶解し、水素化ナトリウム0.02 mol 1を分散した溶液中に徐々に0°Cで加えた。水素発生が終了した後、反応系を室温にし、0.02 mol 1のアダマンチル(プロモメチル)ケトンのTHF溶液を導入した。その後、室温で5時間反応させた。次いで、反応液を大量の氷水中に投入して反応液をエーテル抽出し、油層を亜酸水溶液で1回、続いて水で2回水洗した。最後に、乾燥・濃縮して1-アダマンチルカルボニル-2,2'-ジtert-ブトキシカルボニルエタン(ADTB)を得た。

#### (合成例7)

＜溶解抑制剤の合成＞ナフトールをグリオキシル酸で縮合してノボラックオリゴマーを得、このノボラックオリゴマー10 gを、3,4-ジヒドロピラニン50 mol 1に溶解させて触媒量の塩酸存在下で48時間攪拌した。その後、この溶液に水酸化ナトリウム塊を加え、しばらく攪

押した後、残さを濾別して油層を減圧濃縮乾燥し、さらに酢酸エチルに溶解して、5%シュウ酸水溶液で2回洗浄した。次いで、これを分液し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮乾固してピラニル化ナフトールノボラック(NV4THP)を得た。

## (合成例8)

<感光剤の合成>  $\alpha$ -ナフトール0.1gをTHF中に溶解した後、このTHF溶液に1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルフォニルクロリド0.1molを添加した。この混合液を0°Cで攪拌しながら、その中にトリエチルアミン0.1モルを徐々に滴下した。析出した塩を濾別し、反応液を濃縮乾固した後、エタノール-ヘキサンを用いて再結晶し、ナフトールのナフトキノンジアジド化合物(NPNQ)を得た。

(実施例1) 合成例1で得られたポリマーに対し、ジアゾ化合物としてのナフトキノンジアジドを40wt%加え、これを8wt%のシクロヘキサン溶液とした。この溶液を0.2μmのメンブレンフィルターで濾過した後、Siウェハー上にスピンドルコートによって塗布し、100°Cで90秒間プリベークして膜厚0.2μmのレジスト膜を形成した。

【0059】このレジスト膜に対して、波長193nmのArFエキシマレーザー光(NA=0.55)を照射して露光を施し、続いて、露光後のレジスト膜をアルカリ現像液としてのテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)の2.38%アルカリ水溶液で現像した。その結果、130mJ/cm<sup>2</sup>のDOSE量で、0.15μmのラインアンドスペースパターンを解像することができた。なお、得られたパターンの基板との密着性も良好であり、パターンの剥がれは全く観察されなかった。

(実施例2) 合成例1で得られたポリマーに対し、メルドラム酸のジアゾ化合物を45wt%加え、これを8wt%の乳酸エチル溶液とした。この溶液を0.2μmのメンブレンフィルターで濾過した後、Siウェハー上にスピンドルコートによって塗布した後、120°Cで90秒間プリベークして膜厚0.2μmのレジスト膜を形成した。

【0060】このレジスト膜に対して、波長193nmのArFエキシマレーザー光(NA=0.55)を照射して露光を施し、続いて、露光後のレジスト膜をアルカリ現像液としてのTMAHの2.38%アルカリ水溶液で現像した。その結果、120mJ/cm<sup>2</sup>のDOSE量で、0.15μmのラインアンドスペースパターンを解像することができた。なお、得られたパターンの基板との密着性も良好であり、パターンの剥がれは全く観察されなかった。

(実施例3) 合成例1で得られたポリマーに対し、ジアゾ化合物としてのナフトキノンジアジドを40wt%加え、これを8wt%のシクロヘキサン溶液とした。こ

の溶液を0.2μmのメンブレンフィルターで濾過した後、Siウェハー上にスピンドルコートによって塗布し、100°Cで90秒間プリベークして膜厚0.5μmのレジスト膜を形成した。

【0061】このレジスト膜を電子線で露光し、続いて、露光後のレジスト膜をアルカリ現像液としてのTMAHの2.38%アルカリ水溶液で現像した。その結果、50keVの加速電圧、30μC/cm<sup>2</sup>のDOSE量で、0.15μmのラインアンドスペースパターンを解像することができた。なお、得られたパターンの基板との密着性も良好であり、パターンの剥がれは全く観察されなかった。

(実施例4) 図1を参照して本実施例を説明する。

【0062】まず、合成例1で得られたポリマーに対し、ジアゾ化合物としてのナフトキノンジアジドを40wt%加え、これを8wt%のシクロヘキサン溶液として本発明のレジスト溶液を調製した。

【0063】一方、図1(a)に示すように、Siウェハー1上にはノボラック系フォトレジストを塗布し、190°Cでハードベークして膜厚0.8μmの下地層12を形成した。さらに、この下地層の上にSOG(スピノングラス)を塗布し、200°Cでベークして膜厚0.1μmの中間層13を形成した。

【0064】前述のシクロヘキサン溶液を、0.2μmのメンブレンフィルターで濾過した後、下地層および中間層が設けられSiウェハー上に、スピンドルコートにより塗布した後、100°Cで90秒間プリベークして、図1(b)に示すような膜厚0.2μmの上層レジスト膜14を形成した。

【0065】このレジスト膜14に対して、波長193nmのArFエキシマレーザー光(NA=0.55)を照射して図1(c)に示すように露光を施し、続いて、露光後のレジスト膜をアルカリ現像液としてのTMAHの2.38%アルカリ水溶液で現像した。その結果、130mJ/cm<sup>2</sup>のDOSE量で、図1(d)に示すような0.15μmのラインアンドスペースパターン14aを解像することができた。なお、得られたパターンの基板との密着性も良好であり、パターンの剥がれは全く観察されなかった。

【0066】続いて、上述のようにして形成されたレジストパターン14aをエッティングマスクとして用いて、中間層のSOG膜13をCF<sub>4</sub>RIEによりエッティングして、図1(e)に示すようなパターンングされたSOG膜13aを形成した。さらに、上述のようにして得られたパターン14aおよび13aをエッティングマスクとして用いて、O<sub>2</sub>RIEにより下層のノボラック系フォトレジスト膜12をエッティングした。その結果、レジストパターンを忠実に転写することができ、図1(f)に示すようなパターンングされたノボラック系フォトレジスト膜12aが得られた。

(実施例5) 合成例2で得たポリマーを8wt%のシクロヘキサン溶液とした。この溶液を0.2μmのメンブレンフィルターで濾過した後、Siウェハー上にスピニコートによって塗布し、100°Cで90秒間プリベークして膜厚0.3μmのレジスト膜を形成した。

【0067】このレジスト膜に対し、波長193nmのArFエキシマレーザー光(NA=0.55)を照射して露光を施し、続いて、露光後のレジスト膜をアルカリ現像液としてのTMAHの2.38%アルカリ水溶液で露光した。その結果、100mJ/cm<sup>2</sup>のDOSE量で0.15μmのラインアンドスペースパターンを解像することができた。なお、レジストパターンと基板との密着性も良好であり、パターンの剥がれ等は全く観察されなかった。

(実施例6) 合成例3で得たポリマーに対し、ジアゾ化合物としてのナフトキノンジアジドを該ポリマーの20wt%加え、これを8wt%のシクロヘキサン溶液とした。この溶液を0.2μmのメンブレンフィルターで濾過した。こうして得られた溶液をSiウェハー上にスピニコートによって塗布し、100°Cで90秒間プリベークして膜厚0.17μmのレジスト膜を形成した。

【0068】このレジスト膜に対して、ArFエキシマレーザー(NA=0.55)を照射して露光を施し、続いて、露光後のレジスト膜をアルカリ現像液で現像した。その結果、140mJ/cm<sup>2</sup>のDOSE量で、0.17μmのラインアンドスペースパターンを解像することができた。なお、得られたパターンの基板との密着性も良好であり、パターンの剥がれ等は全く観察されなかった。

(実施例7) 合成例4で得られたポリマーに対し、ジアゾ化合物としてのナフトキノンジアジドを30wt%加え、これをシクロヘキサン/PGMEAの3:1混合溶液に溶解して、8wt%の溶液を得た。この溶液を0.2μmのメンブレンフィルターで濾過した。一方、予めHMD S(ヘキサメチルジシラザン)によってSiウェハーに表面処理を施しておいた。このSiウェハー上にスピニコートによって前述の溶液を塗布し、120°Cで90秒間プリベークして膜厚0.2μmのレジスト膜を形成した。

【0069】このレジスト膜に対して、ArFエキシマレーザー光(NA=0.55)を照射して露光を施し、続いて、露光後のレジスト膜をアルカリ現像液で現像した。その結果、135mJ/cm<sup>2</sup>のDOSE量で0.15μmのラインアンドスペースパターンを解像することができた。なお、レジストパターンと基板との密着性も良好であり、パターンの剥がれ等は全く観察されなかった。

(実施例8) 図2を参照して、本実施例を説明する。

【0070】まず、図2(a)に示すように、Siウェハー21上に、厚さ0.8μmの酸化珪素膜22をCVD法により形成した。この上に、上述のようにして調製した下層レジスト形成用のレジスト溶液をスピニコートによって塗布し、120°Cで90秒間プリベークして膜厚0.4μmの下層レジスト膜33を形成した。

D(Chemical Vapor Deposition)により形成し、次いで、Al-Si-Cuからなる厚さ約0.7μmの下層配線層23と、CVD法によるSiO<sub>2</sub>膜からなる層間絶縁膜24と、Al-Si-Cuからなる厚さ約0.7μmの上層配線膜25を順次形成した。

【0071】一方、合成例4で得られたポリマーに対して、ジアゾ化合物としてのナフトキノンジアジドを30wt%加え、これをシクロヘキサン/PGMEAの3:1混合溶液に溶解して、8wt%の溶液を得た。この溶液を0.2μmのメンブレンフィルターで濾過した。こうして得られた溶液を、Siウェハー上にスピニコートによって塗布し、120°Cで90秒間プリベークして膜厚0.3μmのレジスト膜26を上層配線膜25の上に形成した。

【0072】次いで、レジスト膜26に対して、ArFエキシマレーザー光(NA=0.55)を135mJ/cm<sup>2</sup>のDOSE量で照射して露光を施し、露光後のレジスト膜をアルカリ現像液で現像して図2(b)に示すようなレジストパターン26aを形成した。さらに、このレジストパターン26aをマスクとして、CCl<sub>4</sub>ガスを用いたRIE法により、上層配線膜をエッチングして上層配線25aを形成した。

【0073】その後、レジストパターン26aをO<sub>2</sub>プラズマ中で炭化して除去することにより、図2(c)に示すような2層配線が得られた。上層配線25aは、下層配線膜等によって生ずる段差の影響をほとんど受けず、設計寸法0.35μmに対し、±0.05μmの設計誤差であった。また、配線間隔0.35μm、線幅0.35μmの上層配線を形成した場合、断線や短絡等の不良は全く発生しなかった。

(実施例9) 図3を参照して、本実施例を説明する。

【0074】まず、前述の化学式(P-1)で表わされるポリマーに対して、酸発生剤としてのオニウム塩(トリフェニルスルfonyliumトリフレート)を加えて、これをPGMEA溶液とした。次いで、このPGMEA溶液を0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して下層レジスト形成用の溶液を得た。また、合成例4で得られたポリマーに対して感光剤としてのNPNQを40wt%混合し、これをキシレン溶液とした。このキシレン溶液を0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して上層レジスト形成用の溶液を得た。

【0075】一方、図3(a)に示すように、Siウェハー31上に、厚さ0.8μmの酸化珪素膜32をCVD法により形成した。この上に、上述のようにして調製した下層レジスト形成用のレジスト溶液をスピニコートによって塗布し、120°Cで90秒間プリベークして膜厚0.4μmの下層レジスト膜33を形成した。

【0076】さらに、下層レジスト膜33の上に、上述のようにして調製した上層レジスト形成用のレジスト溶

液をスピンドルコートによって塗布し、120°Cで90秒間プリベークして膜厚0.2 μmの上層レジスト膜34を形成した。

【0077】得られた上層レジスト膜34に対し、ArFエキシマレーザーを照射し、アルカリ現像液で現像したところ、図3(b)に示すような線幅0.15 μmのレジストパターン34aが得られた。さらに、このレジストパターン34aをマスクとして用いて、波長220nm付近の光を通す干渉フィルターを使って下層レジスト膜33に露光し、現像して図3(c)に示すような下層レジストパターン33aを得た。

【0078】こうして得られたレジストパターン34aおよび33aをマスクとして、CC14ガスを用いたRIE法により酸化珪素膜32をエッティングして図3(d)に示すような酸化珪素パターンを32aを得た後、O<sub>2</sub>プラズマ中でレジストパターンを炭化して除去することにより図3(e)に示すような構造を得た。

【0079】本実施例により、酸化珪素膜にも、線幅0.15 μmのパターンを形成できることがわかった。(実施例10)まず、合成例1で得られたポリマーに、感光剤としてナフトキノンジアジド(2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノンジアジド-4-スルフォン酸エステル)を加えて、これをPGMEAーシクロヘキサン混合溶液に溶解した。次いで、この溶液を0.2 μmのメンブレンフィルターで濾過して下層レジスト形成用の溶液を得た。また、合成例5で得られたポリマーに、ナフタリジルトリフレート3wt%と、NV4THP20wt%を加えて、乳酸エチル溶液とした。この溶液を0.2 μmのメンブレンフィルターで濾過して上層レジスト形成用の溶液を得た。

【0080】一方、図3(a)に示すように、Siウエハー31上に、厚さ0.8 μmの酸化珪素膜32をCVD法により形成した。この上に、上述のようにして調製した下層レジスト形成用のレジスト溶液をスピンドルコートによって塗布し、120°Cで90秒間プリベークして膜厚0.2 μmの上層レジスト膜34を形成した。

【0081】さらに、下層レジスト膜33の上に、上述のようにして調製した上層レジスト形成用のレジスト溶液をスピンドルコートによって塗布し、120°Cで90秒間プリベークして膜厚0.2 μmの上層レジスト膜34を形成した。

【0082】得られた上層レジスト膜34を5keVの電子線で露光し、アルカリ現像したところ、図3(b)に示すような線幅0.13 μmのレジストパターン34aが得られた。さらに、このレジストパターンをマスクとしてArFエキシマレーザー光を照射して下層レジスト33に露光を施し、現像して図3(c)に示すような下層レジストパターン33aを得た。

【0083】こうして得られたレジストパターン34aおよび33aをマスクとして、CC14ガスを用いたRIE法により酸化珪素膜32をエッティングして図3(d)に示すような酸化珪素パターンを32aを得た後、O<sub>2</sub>プラズマ中でレジストパターンを炭化して除去することにより図3(e)に示すような構造を得た。

IE法により酸化珪素膜32をエッティングして図3

(d)に示すような酸化珪素パターンを32aを得た後、O<sub>2</sub>プラズマ中でレジストパターンを炭化して除去することにより図3(e)に示すような構造を得た。

【0084】本実施例により、酸化珪素膜にも、線幅0.13 μmのパターンを形成できることがわかった。

(実施例11)まず、前述の化学式(P-1)で表わされるポリマーに対し、酸発生剤としてのオニウム塩(トリフェニルスルfonyiumトリフレート)を加えて、これをPGMEA溶液とした。次いで、このPGMEA溶液を0.2 μmのメンブレンフィルターで濾過して下層レジスト形成用の溶液を得た。また、合成例5で得られたポリマーに対し、合成例6で得られたAdTBを溶解抑制剤として加え、さらに3%のナフタリジルトリフレートを加えて、これをキシレン溶液とした。この溶液を0.2 μmのメンブレンフィルターで濾過して、上層レジスト形成用の溶液を得た。

【0085】上述のようにして調製した下層レジスト用の溶液を用いて、Siウエハー上に膜厚0.4 μmの下層レジスト膜を形成した。この上に、上層レジスト形成用の溶液をスピンドルコートによって塗布し、120°Cで90秒間プリベークして膜厚0.3 μmの上層レジスト膜を形成した。

【0086】こうして得られた上層レジスト膜に対し、ArFエキシマレーザーを30mJ/cm<sup>2</sup>照射して露光を施し、110°Cで1分間ベークした。次いで、0.238%のTMAHアルカリ現像液で現像したところ、線幅0.15 μmの上層レジストパターンを形成することができた。

【0087】さらに、得られた上層レジストパターンをマスクとして、波長250nm付近の光を通す干渉フィルターを使って下層レジストに露光し、140°Cで1分間ベークした。最後に、2.38%のTMAH水溶液で現像したところ、基板上に0.15 μmのパターンを転写することができた。

(実施例12)まず、前述の化学式(P-1)で表わされるポリマーに対し、酸発生剤としてのオニウム塩(トリフェニルスルfonyiumトリフレート)を加えて、これをPGMEA溶液とした。次いで、このPGMEA溶液を0.2 μmのメンブレンフィルターで濾過して下層レジスト形成用の溶液を得た。また、合成例5で得られたポリマーに対し、溶解抑制剤として合成例7で得られたNV4THPを20wt%加え、さらにナフタリジルトリフレートを3wt%加えて、これをキシレン溶液とした。この溶液を0.2 μmのメンブレンフィルターで濾過して、上層レジスト形成用の溶液を得た。

【0088】上述のようにして調製した下層レジスト用の溶液を用いて、Siウエハー上に膜厚0.4 μmの下層レジスト膜を形成した。この上に、上層レジスト形成用の溶液をスピンドルコートによって塗布し、120°Cで90秒間プリベークして膜厚0.3 μmの上層レジスト膜を形成した。

0秒間ブリベークして膜厚0.2μmの上層レジスト膜を形成した。

【0089】こうして得られた上層レジスト膜に対し、ArFエキシマレーザーを35mJ/cm<sup>2</sup>照射して露光を施し、110℃で1分間ベークした。次いで、0.238%のTMAHアルカリ現像液で現像したところ、線幅0.14μmの上層レジストパターンを形成することができた。

【0090】さらに、得られた上層レジストパターンをマスクとして、波長230nm付近の光を通す干渉フィルターを使って5mJ/cm<sup>2</sup>で下層レジストに露光し、140℃で1分間ベークした。最後に、2.38%のTMAH水溶液で現像したところ、基板上に0.14μmのパターンを転写することができた。

【0091】以上の実施例(1～8)の結果から、アルカリ可溶性アクリル系樹脂をベースポリマーとする本発明の感光性材料は、ArFエキシマレーザー光等の短波長光に対して高い透明性を有していることがわかる。一方、従来からあるポリ(ヒドロキシスチレン)やノボラシク系樹脂を主成分としたレジストは、波長193nmにおける1μm当たりの吸収が30以上であり、ArFエキシマレーザー光をほとんど透過しないことを確認した。

【0092】なお、本発明の請求項1～7に掲げる感光性材料は、酸による触媒反応を利用する化学增幅型レジストではないので、化学增幅型レジストにおいて生じていたような問題は全く発生するおそれがない。すなわち、化学增幅型レジストは、露光時の酸発生反応とPEB時の触媒反応との2段階の反応を行なうので、時間、温度、雰囲気等に対する触媒酸の安定性、とりわけ露光からPEBまでの時間に対する影響が大きく、その間隔が長いとパターン形成が不可能となる場合がある(タイムディレー効果)ことが、H. Roschertら(Proc. SPIE 1672, 22 (1992))等に報告されている。

【0093】したがって、本発明の感光性材料は、時間や温度等によらず、優れた環境安定性を有していることが予測される。

(比較例) 合成例1で得たポリマーに酸発生剤としてのトリフェニルスルfonyウムトリフレートをポリマーに対して1wt%加えてシクロヘキサン溶液を得、この溶液を用いる以外は前述の実施例1と同様にしてレジスト膜を形成した。このレジスト膜に対して、ArFエキシマレーザー光(NA=0.55)を照射して露光を施し、露光後、直ちにこれを150℃で90秒間加熱し、さらにアルカリ現像液としてのTMAHの2.38%アルカリ水溶液で現像した。その結果、30mJ/cm<sup>2</sup>のDOSE量で部分的に0.25μmのラインアンドスペースパターンを解像することができた。しかしながら

ら、レジストパターンと基板との密着性は悪く、不均一な剥がれがレジスト膜に生じていたのを光学顕微鏡により確認した。以上の実施例(9～12)の結果から、本発明の感光性材料を用い、PCM法でパターンの形成・転写が可能であることがわかった。

#### 【0094】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、環境安定性に優れ、ArFエキシマレーザー等の短波長光に対して高い透明性を有するとともに、アルカリ現像により基板との密着性の高い微細レジストパターンを形成し得る感光性材料が提供される。

【0095】また、PCM法で上層にArFエキシマレーザーもしくは電子線で露光を施し、下層をそれぞれKrFエキシマレーザーもしくはArFエキシマレーザーで露光することによって、良好にパターンの形成・転写が可能であることがわかった。

【0096】さらに、かかる方法により形成されたレジストパターンをエッティングマスクとして用いた本発明の電子部品の製造方法を用いると、基板等に超微細なパターンをいじり方に転写することができる。本発明の感光性材料は、高密度デバイスの微細加工等のフォトリソグラフィー技術において有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のレジストパターン形成方法の工程の一例を示す断面図。

【図2】本発明のレジストパターン形成方法の工程の他の例を示す断面図。

【図3】本発明のレジストパターン形成方法の工程の他の例を示す断面図。

#### 【符号の説明】

1 1, 2 1, 3 1…Siウェハー

1 2…下地層

1 2 a…ノボラック系フォトレジスト膜パターン

1 3…中間層

1 3 a…SOG膜パターン

1 4…レジスト膜

1 4 a…レジストパターン

2 2, 3 2…酸化珪素膜

2 3…下層配線膜

40 2 4…層間絶縁膜

2 5…上層配線膜

2 5 a…上層配線

2 6…レジスト膜

2 6 a…レジストパターン

3 2 a…酸化珪素パターン

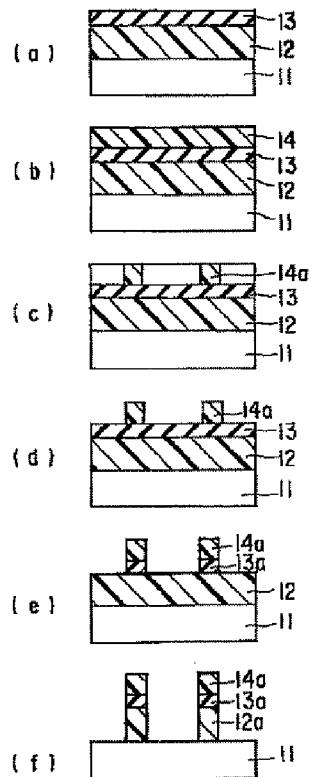
3 3…下層レジスト膜

3 3 a…下層レジストパターン

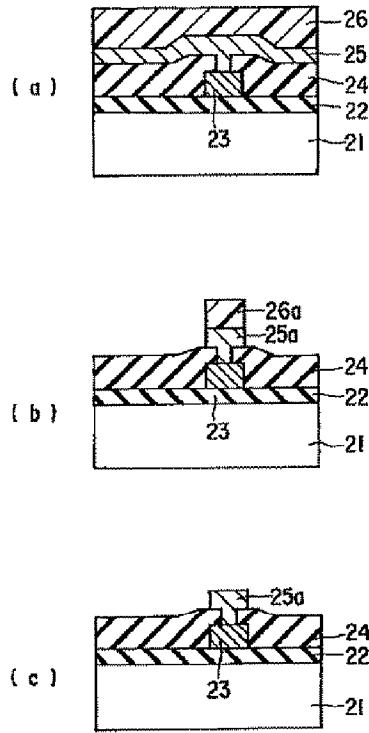
3 4…上層レジスト膜

3 4 a…上層レジストパターン

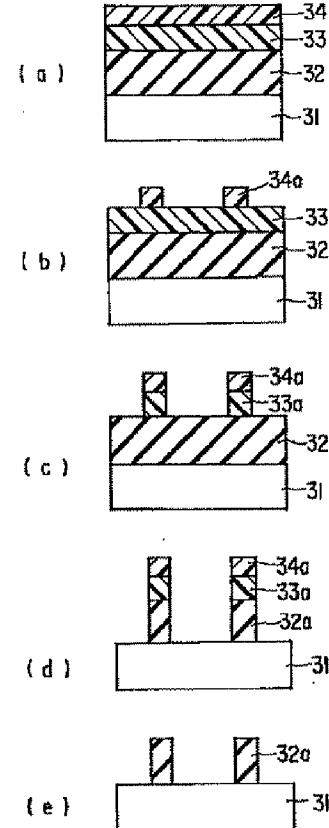
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.C1<sup>6</sup>  
H01L 21/027

識別記号

F I  
H01L 21/30

502R  
573

(72) 発明者 後河内 透  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 中瀬 真  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内